

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063942 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C10L 1/00**, 1/08,
1/22, C10M 171/00, C09B 1/26, 5/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014587

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2004 (22.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10361504.0 23. Dezember 2003 (23.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EBERT, Sophia**
[DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 53, 68165 Mannheim
(DE). **SENS, Rüdiger** [DE/DE]; Faselwiese 15, 67069
Ludwigshafen (DE). **VAMVAKARIS, Christos** [DE/DE];
Königstuhlstr. 6, 68163 Mannheim (DE). **SOMOGYI,**
Laszlo [HU/DE]; Mainstr. 12, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POWER AND LUBRICANT ADDITIVE CONCENTRATES CONTAINING AT LEAST ONE ANTHRACHINONE
DERIVATIVE AS A MARKING SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: KRAFT- UND SCHMIERSTOFFADDITIV-KONZENTRATE, ENTHALTEND MINDESTENS EIN ANTH-
RACHINON-DERIVAT ALS MARKIERUNGSSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to power and lubricant additive concentrates which contain at least one anthracinone derivative
as a marking substance, to the use of said types of concentrates for adding mineral oils in addition to mineral oils which contain said
concentrates.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, welche mindestens ein Anthrachinon-
derivat als Markierungsstoff enthalten, die Verwendung solcher Konzentrate zur Additivierung von Mineralölen sowie Mineralöle,
welche solche Konzentrate enthalten.



WO 2005/063942 A1

Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend mindestens ein Anthrachinonderivat als Markierungsstoff

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, welche mindestens ein Anthrachinonderivat als Markierungsstoff enthalten, die Verwendung solcher Konzentrate zur Additivierung von Mineralölen sowie Mineralöle, welche solche Konzentrate enthalten.

10

Zur Mineralöladditivierung kommen meist Additiv-Konzentrate (im Folgenden, dem einschlägigen Sprachgebrauch folgend auch "Packages" genannt) zur Anwendung, welche neben einem Trägeröl und einem Gemisch verschiedener Kraftstoffadditive in der Regel auch Farbstoffe sowie, zur unsichtbaren fiskalischen oder herstellerspezifischen Markierung, zusätzlich noch Markierungsstoffe enthalten. Diese Packages ermöglichen es, dass sich verschiedene Mineralölvertriebsfirmen aus einem "Pool" von unadditiviertem Mineralöl versorgen können und erst mit Hilfe ihrer individuellen Packages dem Mineralöl, z.B. während der Abfüllung in entsprechende Transportbehälter, die firmenspezifische Additivierung, Farbigekeit sowie Markierung verleihen.

20

Bei den Markierungsstoffen handelt es sich meist um Substanzen, welche entweder aus dem Mineralöl extrahiert und anschließend durch Derivatisierung in farbige Verbindungen überführt werden, oder um Stoffe, welche sowohl im sichtbaren wie auch im nicht sichtbaren Wellenlängenbereich des Spektrums Absorption zeigen (z.B. im NIR).

25

Als Markierungsstoffe, welche per se, also nicht erst nach vorheriger Derivatisierung, Verwendung finden, wurden verschiedenste Verbindungsklassen, wie z.B. Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Nickel-Dithiolen-Komplexe, Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen, Methinfarbstoffe und Azulenquadratsäurefarbstoffe (z.B. WO 94/02570 A1, WO 96/10620 A1), aber auch Bisazofarbstoffe

30

(z.B. EP 256 460 A1) vorgeschlagen. Anthrachinonderivate zur Einfärbung von Benzin bzw. Mineralölen sind in den Schriften US 2,611,772, US 2,068,372, EP 1 001 003 A1 und EP 1 323 811 A2 beschrieben.

35

In der Praxis zeigt sich, dass viele der gängigen Markierungsstoffe zwar unter den verdünnten Verhältnissen im Mineralöl stabil sind, nicht jedoch unter den konzentrierten Bedingungen in den Packages; durch die Einwirkung der Package-Komponenten verändert sich die Charakteristik (z.B. Extinktion) der Markierungsstoffe innerhalb kürzester Zeit.

40

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate zur Verfügung zu stellen, welche sich durch sehr gute Langzeitlager-

beständigkeit auszeichnen, gerade auch im Hinblick auf die Beständigkeit der darin enthaltenen Markierungsstoffe gegen die Einwirkung der übrigen Komponenten dieser Konzentrate.

- 5 Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate (Packages) gefunden, welche mindestens ein Anthrachinonderivat als Markierungsstoff enthalten.

Die erfindungsgemäßen Packages enthalten insbesondere als Komponenten:

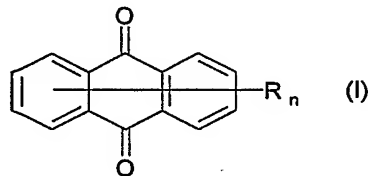
10

- a) mindestens einen Anthrachinonderivat,
- b) mindestens ein Trägeröl,
- c) mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Detergenzien,
- 15 Dispergatoren und ventilsitzverschleißhemmenden Additiven,
- d) sowie gegebenenfalls weitere Additive und Hilfsmittel.

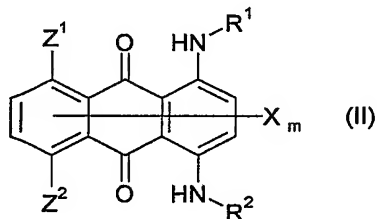
15

Als Komponente a) finden insbesondere Anthrachinonderivate Verwendung, welche
20 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen

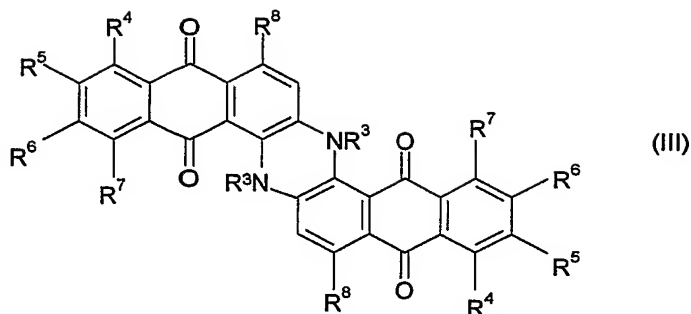
der Formel I



25 der Formel II



und der Formel III



5

worin bedeuten

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, OR, NHR oder NR_2 ,

10 R^1, R^2 unabhängig voneinander R oder COR,

X Wasserstoff, Cyano, Nitro, Hydroxy, OR, Amino, NHR, R oder $CH(R^9)(R^{10})$

15 n, m 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei für n bzw. m größer als 1 die Reste R bzw. X gleich oder voneinander verschieden sind,

R^9, R^{10} unabhängig voneinander Cyano, COOH oder COOR,

R^3 Wasserstoff, R oder NHR,

20

R^4 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, R oder NHR

und

25 R C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{20} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, gesättigter heterocyclischer fünf- oder sechsgliedriger Rest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{20} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, C_6 - C_{10} -Aryl; das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkyl-

30

amino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert ist, Heteroaryl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert ist, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkyl, das im Arylrest gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert ist, oder Heteroaryl-C₁-C₄-alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Heteroarylrest, wobei letzterer gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert ist.

Als C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, sind zu nennen z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436), Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Methoxymethyl, 2-Ethylhexoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

Als C₅-C₇-Cycloalkylreste kommen in Frage Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Diese Cycloalkyle sind gegebenenfalls noch mit einem oder mehreren, insbesondere bis zu drei C₁-C₂₀-Alkylgruppen substituiert, wobei letztere gegebenenfalls noch durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind. Beispiele solcher gegebenenfalls noch durch Sauerstoffatome unterbrochene C₁-C₂₀-Alkylgruppen wurden bereits zuvor aufgeführt.

Gesättigte heterocyclische fünf- oder sechsgliedrige Reste, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert sind, leiten sich beispielsweise ab von Pyrrolidin, 2- oder 3-Methylpyrrolidin, 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrolidin, Pyrazolidin, 2-, 3-, 4- oder 5-Methylpyrazolidin, Imidazolidin, 2-, 3-, 4- oder 5-Methylimidazolidin, Oxazolidin, 2-, 4- oder 5-Methyloxazolidin, Isoxazolidin, 3-, 4- oder 5-Methylisoxazolidin, Piperidin, 2-, 3-, 4-Methyl- oder -Ethylpiperidin, 2,6-Dimethylpiperidin, Piperazin, 4-(C₁-C₄-Alkyl)piperazin, wie 4-Methyl- oder 4-Ethylpiperazin, Morpholin, Thiomorpholin oder Thiomorpholin-S,S-dioxid ab.

Sofern R in den Gruppen OR, NHR und NR₂ der Definition der Variablen Z¹ und/oder Z², in den Gruppen OR und NHR der Definition der Variablen X, in der Gruppe COOR der Definition der Reste R⁹ und R¹⁰, in der Gruppe NHR der Definition der Variablen R³ sowie R⁴ bis R⁸ einem entsprechenden, gegebenenfalls substituierten gesättigten heterocyclischen fünf- oder sechsgliedrigen Rest entspricht, erfolgt die Anbindung an das jeweilige Heteratom der betreffenden Gruppe über ein Kohlenstoffatom des heterocyclischen fünf- oder sechsgliedrigen Restes. Dasselbe gilt, sofern R für sich alleine in der Definition der Variablen R¹ und R² und der Definition der Variablen R³ einem entsprechenden, gegebenenfalls substituierten gesättigten heterocyclischen fünf- oder sechsgliedrigen Rest entspricht. In den übrigen Fällen kann die Anbindung entweder über ein Kohlenstoffatom oder ein zur Anbindung geeignetes Heteroatom des heterocyclischen fünf- oder sechsgliedrigen Restes erfolgen.

Als C₆-C₁₀-Aryle sind insbesondere Phenyl und Naphthyl zu nennen. Diese sind gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, wie etwa Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert. Entsprechende C₁-C₂₀-Alkylreste, welche gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, bzw. C₁-C₂₀-Alkylreste, welche in den C₁-C₂₀-Alkoxy-, C₁-C₂₀-Alkylamino- oder C₁-C₂₀-Dialkylaminogruppen enthalten sind, wurden exemplarisch bereits zuvor aufgeführt.

Heteroarylreste mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert sind, leiten sich z.B. von Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Isoxazol, Isothiazol, Imidazol, 1H-1,2,3-Triazol, 1H-1,2,4-Triazol, Pyridin, Pyrazin, Pyridazin, 1H-Azepin, 2H-Azepin, Oxazol, Thiazol, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,4-Thiadiazol sowie gegebenenfalls den benzo- oder dibenzoanellierten Ringen, wie z.B. Chinolin, Isochinolin, Indol, Benzo[b]furan (Cumaron), Benzo[b]thiophen (Thio-

naphthen), Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, 1H-Indazol, Indoxazol, Benzo[d]isothiazol, Anthranil, Benzimidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin oder Phenazin ab. C₁-C₂₀-Alkylsubstituenten, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, wurden bereits zuvor exemplarisch genannt.

Sofern R in den Gruppen OR, NHR und NR₂ der Definition der Variablen Z¹ und/oder Z², in den Gruppen OR und NHR der Definition der Variablen X, in der Gruppe COOR der Definition der Reste R⁹ und R¹⁰, in der Gruppe NHR der Definition der Variablen R³ sowie R⁴ bis R⁸ einem entsprechenden, gegebenenfalls substituierten Heteroaryl entspricht, erfolgt die Anbindung an das jeweilige Heteroatom der betreffenden Gruppe über ein Kohlenstoffatom des Heteroaryls. Dasselbe gilt sofern R für sich alleine in der Definition der Variablen R¹ und/oder R² und der Definition der Variablen R³ einem entsprechenden, gegebenenfalls substituierten Heteroaryl entspricht. In den übrigen Fällen kann die Anbindung entweder über ein Kohlenstoffatom oder ein zur Anbindung geeignetes Heteroatom des Heteroaryls erfolgen.

Als C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkyle, welche im Arylrest gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert sind, sind insbesondere Benzyl, Phenylethyl, 3-Phenylpropyl und 4-Phenylbutyl zu nennen. Entsprechende C₁-C₂₀-Alkylreste, welche gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, bzw. C₁-C₂₀-Alkylreste, welche in den C₁-C₂₀-Alkoxy-, C₁-C₂₀-Alkylamino- oder C₁-C₂₀-Dialkylaminogruppen enthalten sind, wurden exemplarisch bereits zuvor aufgeführt.

Heteroaryl-C₁-C₄-alkyle mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Heteroarylrest, wobei letzterer gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkylamino oder C₁-C₂₀-Dialkylamino substituiert ist, leiten sich beispielsweise von den bereits weiter oben genannten Heteroarylresten ab, welche an die C₁-C₄-Alkylreste entweder über ein Kohlenstoffatom oder ein zur Anbindung geeignetes Heteroatom des Heteroaryls angebunden sind. Entsprechende C₁-C₂₀-Alkylreste, welche gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, bzw. C₁-C₂₀-Alkylreste, welche in den C₁-C₂₀-Alkoxy-, C₁-C₂₀-Alkylamino- oder C₁-C₂₀-Dialkylaminogruppen enthalten sind, wurden exemplarisch bereits zuvor aufgeführt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate enthalten Anthrachinonderivate der Formeln I, II und III, worin bedeuten

5	Z^1, Z^2	unabhängig voneinander Wasserstoff oder NHR,
	R^1, R^2	unabhängig voneinander R,
	X	Wasserstoff, Cyano oder $CH(R^9)(R^{10})$,
10	n, m	0, 1, 2, 3 oder 4, wobei für n bzw. m größer als 1 die Reste R bzw. X gleich oder voneinander verschieden sind,
	R^9, R^{10}	unabhängig voneinander Cyano oder COOR,
15	R^3	Wasserstoff, R oder NHR,
	R^4 bis R^7	Wasserstoff oder NHR,
20	R^8	NHR
	und	
25	R	C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Cyclohexyl, das gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, gesättigter heterocyclischer fünf- oder sechsgliedriger Rest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist,
30		C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, Heteroaryl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, das im Phenylrest gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, oder Heteroaryl- C_1 - C_4 -alkyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen im Heteroa-
35		
40		

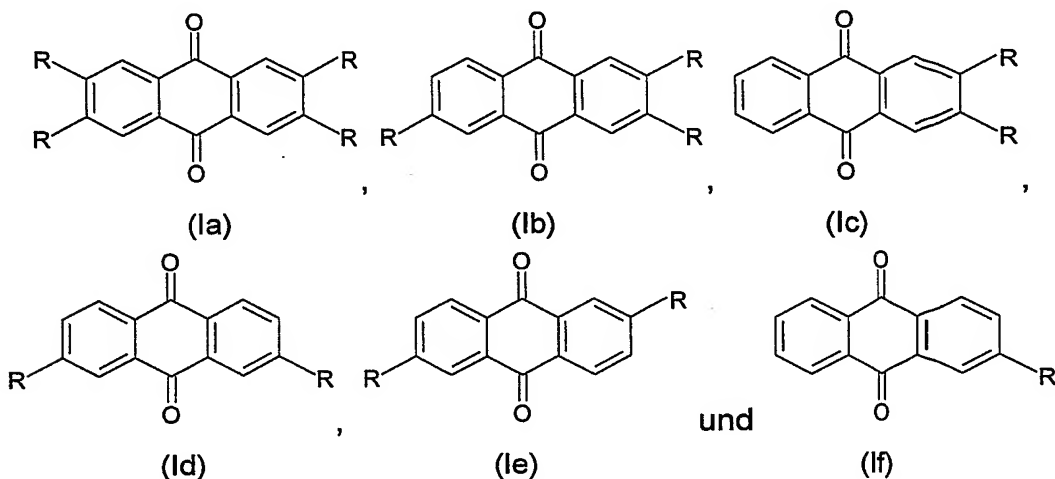
rylrest, wobei letzterer gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₁₅-Alkoxy, C₁-C₁₅-Alkylamino oder C₁-C₁₅-Dialkylamino substituiert ist,

5

wobei die bevorzugten Reste R bereits in der zuvor gegebenen exemplarischen Aufzählung mit aufgeführt wurden.

Als Anthrachinonderivate der Formel I sind insbesondere die nachfolgend gezeigten Verbindungen der Formeln Ia bis If zu nennen:

10



15

Hierbei bedeuten in den Formeln Ia bis Ie die Variablen R jeweils unabhängig voneinander und in Formel If die Variable R C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, und C₆-C₁₀-Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, substituiert ist.

20

In der Bedeutung eines C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, erfolgt die Auswahl der Variablen R vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethyl-nonyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxymethyl, 2-Ethylhexoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dio-

25

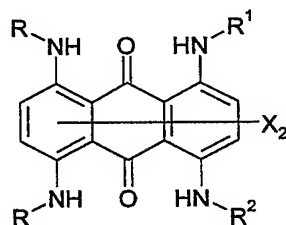
30

xadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

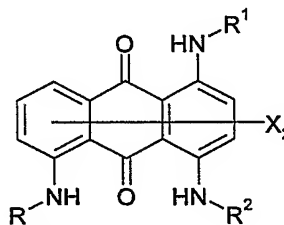
- In der Bedeutung eines C_6-C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1-C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, erfolgt die Auswahl der Variablen R vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus unsubstituiertem Phenyl, den einfach in 2-, 3- und 4-Stellung, den zweifach in 2,3-, 2,4- und 3,4-Stellung und den dreifach in 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- und 3,4,5-Stellung substituierten Phenylresten, welche substituiert sind mit den zuvor exemplarisch aufgezählten, gegebenenfalls mit Sauerstoff in Etherfunktion unterbrochenen C_1-C_{15} -Alkylresten.

Vorzugsweise sind die jeweiligen Reste R in den Verbindungen der Formeln Ia bis Ie gleich.

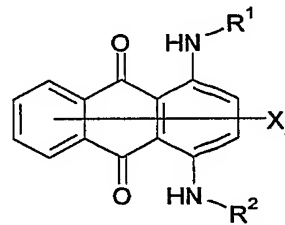
Als Anthrachinonderivate der Formel II sind insbesondere die nachfolgend gezeigten Verbindungen der Formeln IIa bis IIc zu nennen:



(IIa)



(IIb)

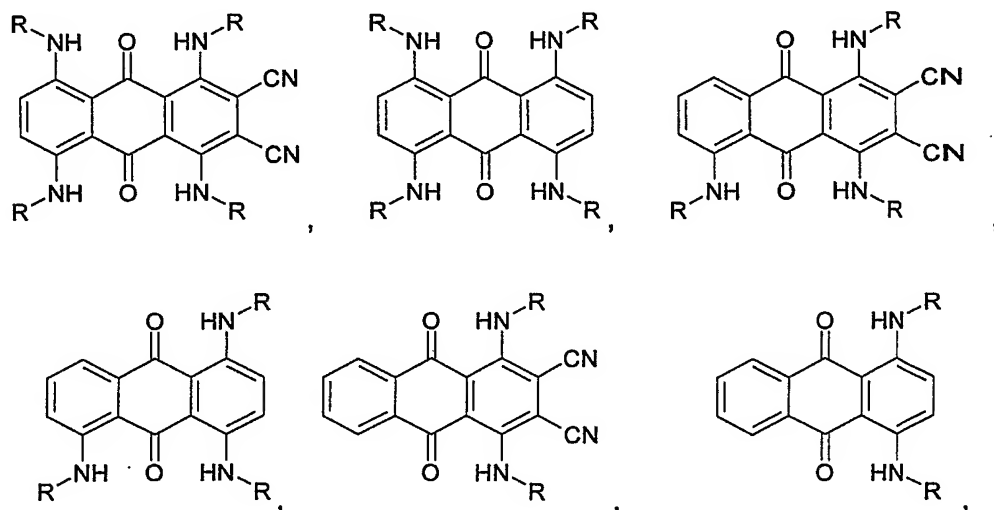


(IIc)

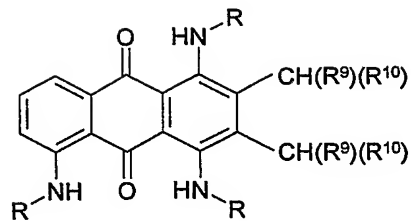
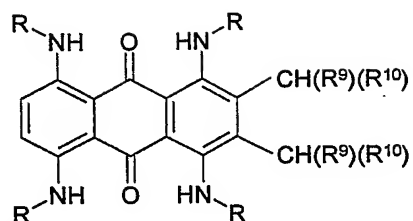
- Hierbei bedeuten in den Formeln IIa bis IIc die Variablen R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1-C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, und C_6-C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1-C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, substituiert ist.

- X nimmt in den Formeln IIa bis IIc entweder die Bedeutung von zwei Wasserstoffatomen, zwei Cyanogruppen in 2,3- oder 6,7-Stellung oder zwei gleichen Gruppen $CH(R^9)(R^{10})$ in 2,3- oder 6,7-Stellung des Anthrachinongerüsts an. Bei den letzteren beiden Gruppen $CH(R^9)(R^{10})$ handelt es sich entweder um zwei Gruppen $CH(COOR)_2$, $CH(CN)COOR$ oder $CH(CN)_2$, wobei die Reste R vorzugsweise C_1-C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder C_6-C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1-C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, substituiert ist, bedeuten.

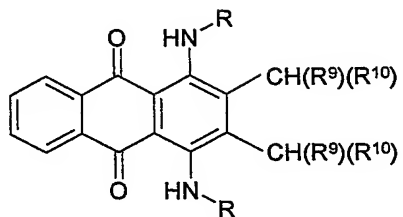
- In der Bedeutung eines C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, erfolgt die Auswahl der Variablen R , R^1 und R^2 vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethyl-nonyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Penta-
- 5 decyl, Methoxymethyl, 2-Ethylhexoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und
- 10 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.
- 15 In der Bedeutung eines C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, erfolgt die Auswahl der Variablen R , R^1 und R^2 vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus unsubstituiertem Phenyl, den einfach in 2-, 3- und 4-Stellung, den zwei-
- 20 fach in 2,3-, 2,4- und 3,4-Stellung und den dreifach in 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- und 3,4,5-Stellung substituierten Phenylresten, welche substituiert sind mit den zuvor exemplarisch aufgezählten, gegebenenfalls mit Sauerstoff in Etherfunktion unterbrochenen C_1 - C_{15} -Alkylresten.
- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IIa, IIb und IIc, in welchen beide
- 25 Variablen R , R^1 und R^2 bzw. R , R^1 und R^2 bzw. R^1 und R^2 untereinander gleich sind, d.h. als entsprechende Verbindungen sind zu nennen:



11

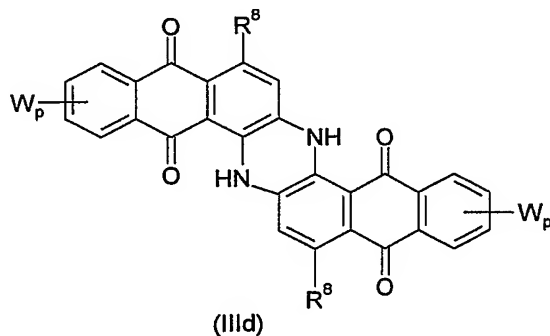
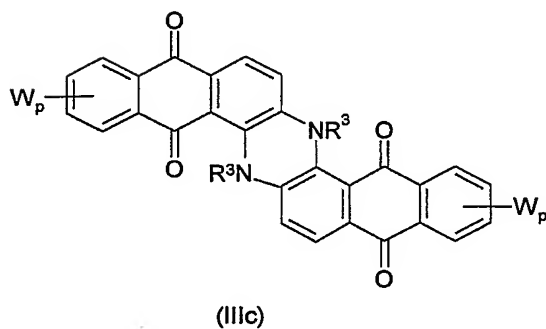
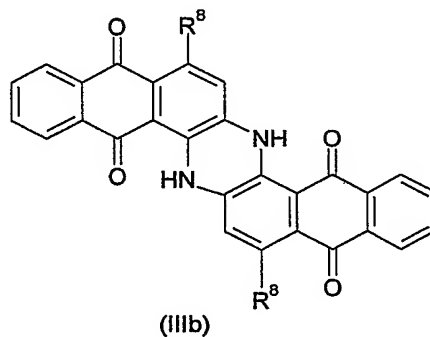
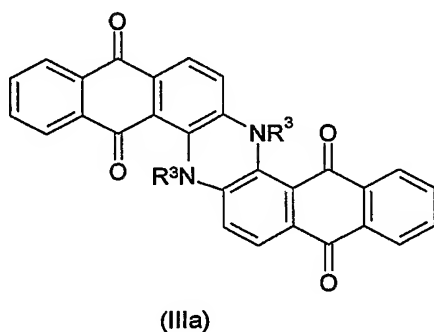


und



- 5 sowie die entsprechenden mit Cyanogruppen oder Gruppen $\text{CH}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ in 6,7-Stellung substituierten Verbindungen, wobei die Variablen R den zuvor aufgeführten Auswahlen entsprechen.

- 10 Als erfindungsgemäß zu verwendende Anthrachinonderivate der Formel III sind insbesondere die nachfolgend gezeigten Verbindungen der Formeln IIIa bis IIId zu nennen:



worin bedeuten

R^3 R oder NHR,

5 R^6 NHR

W Reste R^4 bis R^7 in der Bedeutung Wasserstoff oder NHR,

p 1, 2, 3 oder 4, wobei für p größer als 1 die Reste gleich sind,

10

und

R C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Cyclohexyl, das gegebenenfalls mit einer oder mehreren

15 C_1 - C_{15} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, gesättigter heterocyclischer fünf- oder sechsgliedriger Rest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, Heteroaryl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, das im Phenylrest gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, oder Heteroaryl- C_1 - C_4 -alkyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen im Heteroarylrest, wobei letzterer

20 gegebenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist,

25 gegebenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist,

30 gegebenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist,

wobei die bevorzugten Reste R bereits in der zuvor beschriebenen allgemeinen Definition der Reste R exemplarisch mit aufgeführt wurden.

35

R in den Formeln IIIa bis III d bedeutet besonders bevorzugt C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist.

40

Insbesondere ist R in den Formeln IIIa bis IIId ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl,

- 5 3,5,5,7-Tetramethyl-nonyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxymethyl, 2-Ethylhexoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 10 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, unsubstituiertem Phenyl, den einfach in 2-, 3- und 4-Stellung substituierten, den zweifach in 2,3-, 2,4- und 3,4-Stellung substituierten und den dreifach in 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- und 3,4,5-Stellung substituierten Phenylresten, welche substituiert 15 sind mit den zuvor exemplarisch aufgezählten, gegebenenfalls mit Sauerstoff in Etherfunktion unterbrochenen C₁-C₁₅-Alkylresten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 20 3,5,5,7-Tetramethyl-nonyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxymethyl, 2-Ethylhexoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

- 30 Als Trägeröle werden üblicherweise viskose, hochsiedende und insbesondere thermostabile Flüssigkeiten verwendet. Sie überziehen die heißen Metalloberflächen, z. B. die Einlaßventile, mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern oder verzögern dadurch die Bildung und Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen.

- 35 Als Komponente b) der erfindungsgemäßen Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate in Frage kommende Trägeröle sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit M_N = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter 40

langkettiger Alkohole oder Phenole. Erfindungsgemäß als Trägeröle zu verwendende Addukte von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Polybutyl- oder Polyisobutenalkohole sind etwa in der Schrift EP 277 345 A1, weitere erfindungsgemäß zu verwendende Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate in der Schrift WO 00/50543 A1 beschrieben. Als weitere, erfindungsgemäß zu verwendende Trägeröle sind auch Polyalkenalkohol-Polyetheramine zu nennen, wie sie in der Schrift WO 00/61708 aufgeführt sind.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Trägeröle zum Einsatz kommen, sofern sie untereinander und mit den übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Packages verträglich sind.

Vergaser und Einlaßsysteme von Verbrennungsmotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die beispielsweise durch Staubteilchen aus der Luft und unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum verursacht werden.

Zur Reduzierung oder Vermeidung dieser Verunreinigungen werden dem Kraftstoff Additive ("Detergenzien") zur Reinhaltung von Ventilen und Vergasern bzw. Einspritzsystemen beigegeben. Derartige Detergenzien gelangen im allgemeinen in Kombination mit einem oder mehreren Trägerölen zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine zusätzliche "Waschfunktion" aus, unterstützen und fördern oft die Detergenzien in ihrer reinigenden und reinerhaltenden Wirkung und können so zur Reduzierung der benötigten Menge an Detergenzien beitragen.

Erwähnt sei hier weiter, dass viele der üblicherweise als Trägeröle verwendeten Substanzen zusätzliche Wirkung als Detergenzien und/oder Dispergatoren entfalten, weshalb in einem solchen Fall der Anteil an letzteren reduziert werden kann. Solche Trägeröle mit Detergens-/Dispergatorwirkung sind etwa in der letztgenannten WO-Schrift dargelegt.

Auch lässt sich die Wirkungsweise von Detergenzien, Dispergatoren und ventilsitzverschleißhemmenden Additiven oftmals nicht klar voneinander abgrenzen, weshalb diese Verbindungen summarisch unter Komponente c) aufgeführt sind. Übliche Detergenzien, welche in den erfindungsgemäßen Packages Anwendung finden, sind beispielsweise in den Schriften WO 00/50543 A1 und WO 00/61708 A1 aufgeführt und umfassen:

5 Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 244 616 durch Hydroformylierung von hochreaktivem Polyisobuten und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylenaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin erhältlich sind,

10 Poly(iso)butenamine, welche durch Chlorierung von Polybutenen oder Polyisobutenen mit Doppelbindungen überwiegend in der b- und g-Position und anschließende Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind,

15 Poly(iso)butenamine, welche durch Oxidation von Doppelbindungen in Poly(iso)butenen mit Luft oder Ozon zu Carbonyl- oder Carboxylverbindungen und anschließende Aminierung unter reduzierenden (hydrierenden) Bedingungen erhältlich sind,

20 Polyisobutenamine, welche gemäß der DE-A 196 20 262 aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlich sind,

25 gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der WO-A 97/03946 durch Umsetzung von Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff und anschließende Hydrierung dieser Umsetzungsprodukte erhältlich sind,

30 Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 476 485 durch Umsetzung von Polyisobutenepoxiden mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind,

35 Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{30} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - bis C_{30} -Alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxyl- bzw. Aminogruppe und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind, sowie

"Polyisobuten-Mannichbasen", welche gemäß EP-A 831 141 durch Umsetzung von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Aldehyden und Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind.

5

Weitere, erfindungsgemäß zu verwendende Detergenzien und/oder ventilsitzverschleißhemmende Additive sind beispielsweise in der Schrift WO 00/47698 A1 aufgeführt und umfassen Verbindungen, welche mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweisen, und welche ausgewählt sind aus:

10

(i) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

15

(ii) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,

(iii) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

20

(iv) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

(v) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

25

(vi) Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,

(vii) Carbonsäureestergruppen,

30

(viii) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und

(ix) durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen.

35

Mono- oder Polyaminogruppen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen – meist in der β - und γ -Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen)

40

Polybuten oder Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000. Derartige Additive auf Basis von

hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der Schrift EP 244 616 A2 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der Schrift WO 94/24231 A1 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (i) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der Schrift WO 97/03946 A1 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (i) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der Schrift DE 196 20 262 A1 beschrieben sind.

Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, (ii) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in den Schriften WO 96/03367 A1 und WO 96/03479 A1 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z.B. α,β -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z.B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutan) dar.

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (iii) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in der Schrift EP 476 485 A1 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (iv) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der Schrift EP 307 815 A1 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventil Sitzverschleiß und können, wie in der Schrift WO 87/01126 A1 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Detergenzien, wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen, eingesetzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (v) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der Schrift EP 639 632 A1 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventil Sitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Detergenzien, wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen, eingesetzt werden.

Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen (vi) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in den Schriften EP 310 875 A1, EP 356 725 A1, EP 700 985 A1 und US 4,877,416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

Carbonsäureestergruppen (vii) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in der Schrift DE 38 38 918 A1 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (viii) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in der Schrift US 4,849,572 beschrieben.

10

Durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (ix) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 stammen. Derartige „Polyisobuten-Mannichbasen“ sind insbesondere in der Schrift EP 831 141 A1 beschrieben.

15

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Additive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

20

Dispergatoren als Komponente c) sind beispielsweise Imide, Amide, Ester und Ammonium- und Alkalimetallsalze von Polyisobutenbernsteinsäureanhydriden. Diese Verbindungen finden insbesondere Einsatz in Schmierölen, teilweise jedoch auch als Detergenzien in Kraftstoffzusammensetzungen.

25

Weitere Additive und Hilfsmittel, welche gegebenenfalls als Komponente d) der erfindungsgemäßen Packages vorhanden sein können, sind

30

organische Lösungsmittel, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol oder Hexanol, z.B. Glykole, wie 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol, z.B. Ether, wie Methyltertbutylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -dimethylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -diethylether, 3-Methoxypropanol, 3-Isopropoxypropanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, z.B. Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Diacetonalkohol, z.B. Ester, wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, z.B. Laktame, wie N-Methylpyrrolidinon (NMP), z.B. aliphatische

35

40

oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Gemische, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Dekalin, Dimethylnaphthalin oder Testbenzin und z.B. Mineralöl, wie Benzin, Kerosin, Dieselöl oder Heizöl,

5

Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz,

10

Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren,

15

Antistatikmittel,

Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl,

20

Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl,

Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes,

weitere, von Anthrachinonderivaten verschiedene Markierungsstoffe sowie

25

Farbstoffe.

Die Konzentration der Komponente a), d.h. das mindestens eine Anthrachinonderivat, in den erfindungsgemäßen Packages wird üblicherweise in einer solchen Höhe gewählt, dass nach Zugabe des Packages zum Mineralöl die gewünschte Konzentration an Markierungsstoff(en) darin enthalten ist. Übliche Konzentrationen der Markierungsstoffe im Mineralöl liegen etwa im Bereich von 0,01 bis zu einigen 10 Gew.-ppm.

30

Komponente b), d.h. das mindestens eine Trägeröl, ist in den erfindungsgemäßen Packages üblicherweise in einer Konzentration von 1 bis 50, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, und

35

Komponente c), d.h. das mindestens eine Detergens und/oder der mindestens eine Dispergator, üblicherweise in einer Konzentration von 25 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%, enthalten,

40

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis c) und gegebenenfalls d), wobei die Summe der Einzelkonzentrationen der Komponenten a) bis c) und gegebenenfalls d) sich zu 100 Gew.-% ergänzt.

- 5 Sofern als Komponente d) Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene, Schmierfähigkeitsverbesserer und Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes, in den erfindungsgemäßen Packages enthalten sind, beläuft sich deren Konzentration in der Summe üblicherweise auf nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Packages (d.h. die Gesamtmenge der Komponenten a) bis c) und d)), wobei die Konzentration der Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren üblicherweise im Bereich von jeweils etwa 0,01 bis 10 0,5 Gew.-% der Gesamtmenge des Packages liegt.

- 15 Sofern als Komponente d) zusätzliche (d.h. nicht bereits mit den übrigen Komponenten eingebrachte) organische Lösungsmittel in den erfindungsgemäßen Packages enthalten sind, beläuft sich deren Konzentration in der Summe üblicherweise auf nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Packages. Diese Lösungsmittel stammen in der Regel von Lösungen der Markierungsstoffe und/oder Farbstoffe, welche im Hinblick auf eine genauere Dosierbarkeit -anstelle der reinen Markierungsstoffe und/oder Farbstoffe- den Packages zugegeben werden.
- 20

- 25 Sofern als Komponente d) weitere, von Anthrachinonderivaten verschiedene Markierungsstoffe in den erfindungsgemäßen Packages enthalten sind, bemisst sich deren Konzentration wiederum am Gehalt, welchen diese nach Zugabe der Packages im Mineralöl aufweisen sollen. Sinngemäß gilt das zu Komponente a) Gesagte.

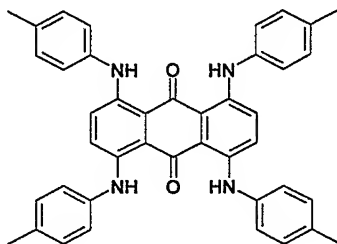
- 30 Sofern als Komponente d) Farbstoffe in den erfindungsgemäßen Packages enthalten sind, liegt deren Konzentration üblicherweise etwa zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Packages.

Beispiele:

5 Nachfolgend gezeigte Anthrachinonderivate wurden untersucht. Die Synthese der Verbindungen 1 bis 9 erfolgte ausgehend von 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon und den entsprechend substituierten Anilinen gemäß der in der Schrift EP 0 323 184 A1 beschriebenen Methode.

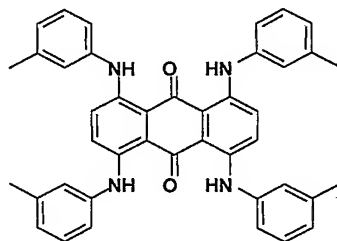
Verbindung 1 (λ_{max} = 753 nm, THF):

10

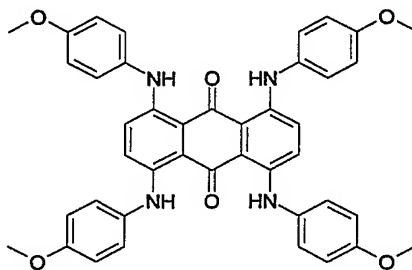


Verbindung 2 (λ_{max} = 750 nm, THF):

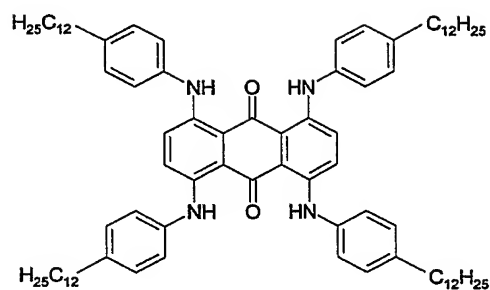
15



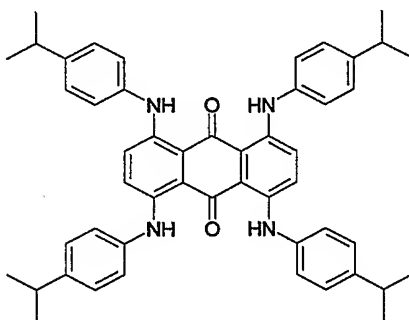
Verbindung 3 (λ_{max} = 673 nm, THF):



Verbindung 4 (λ_{max} = 758 nm, THF):

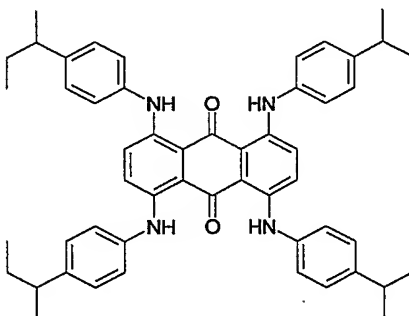


5 Verbindung 5 (λ_{max} = 756 nm, THF):

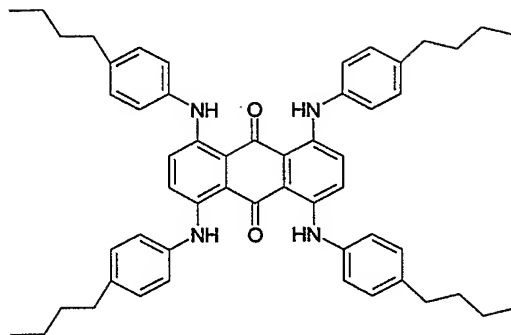


Verbindung 6 (λ_{max} = 756 nm, THF):

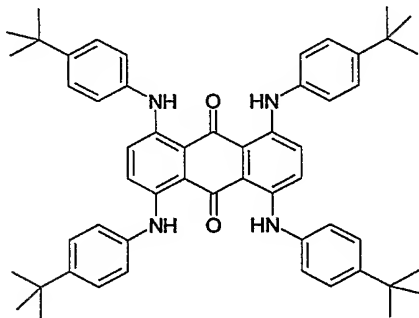
10



Verbindung 7 (λ_{max} = 756 nm, THF):

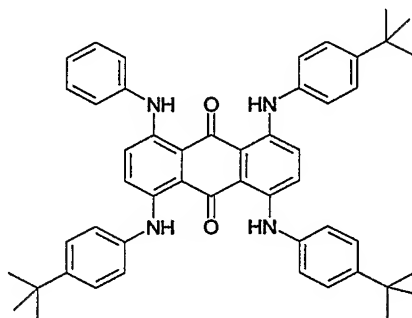


5 Verbindung 8:



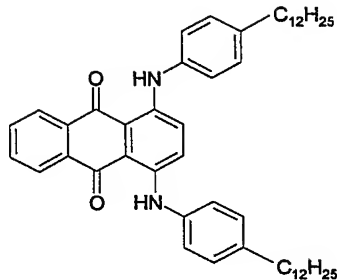
Verbindung 9 (λ_{max} = 670 nm, THF):

10



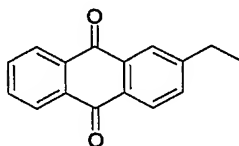
Die trisubstituierte Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Herstellung von Verbindung 8 erhalten.

Verbindung 10 (λ_{max} = 643 nm, THF):



5 S.G. 33 (kommerziell erhältlich von BASF Aktiengesellschaft)

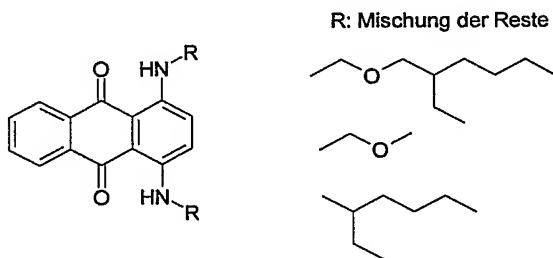
Verbindung 11 (λ_{max} = 328 nm, THF):



10

(kommerziell erhältlich von BASF Aktiengesellschaft)

Verbindung 12 (λ_{max} = 648 nm, THF):

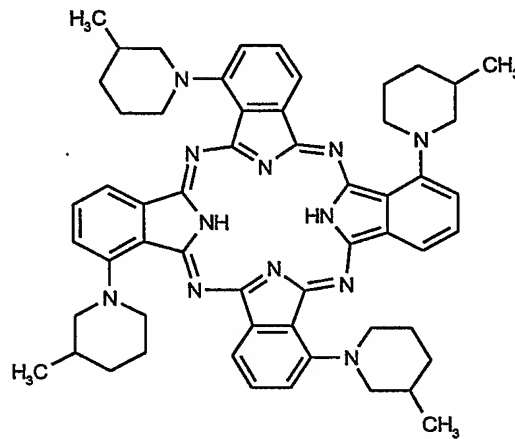


15

S.B. 79 (kommerziell erhältlich von BASF Aktiengesellschaft)

Vergleich (λ_{\max} = 770 nm, THF):

Als Vergleichsverbindung diene das Phthalocyanin der nachfolgenden Formel:



5 (hergestellt gemäß Beispiel 1 von WO 98/52950 A1)

Versuche zur Lagerbeständigkeit:

10 Die verwendete Testmischung eines Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrats mit den darin enthaltenen Komponenten und ihren jeweilige Anteilen ist nachfolgend in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1:

Komponente	Chemische Zusammensetzung	Gew.-%
handelsübliches Detergens	Polyisobutenamin (PIBA); Lösung mit PIBA-Gehalt von 50 Gew.-%	70
handelsübliches Trägeröl	Fettalkoholpropoxylat	15
handelsüblicher Korrosionsschutz	Dimerisierte und oligomerisierte Fettsäuren	0,1
handelsüblicher Demulgator	Fettalkoholethoxylat	0,1
Lösungsmittel	Xylol	14,8

15

(Detergens, Trägeröl, Korrosionsschutz und Demulgator sind z.B. von bzw. über BASF Aktiengesellschaft kommerziell erhältlich)

- A) Die Lagerbeständigkeit der Verbindungen 1 bis 9 und der Vergleichsverbindung gegenüber den in Tabelle 1 genannten Hauptbestandteilen Detergens und Trägeröl wurde untersucht. Hierzu wurden 50 bis 100 mg der jeweiligen Verbindung in 50 ml Shellsol AB gelöst oder, sofern die Löslichkeit der Verbindung in Shellsol AB nicht ausreichend war, diese erst mit ca. 5 ml Isopropanol oder NMP angelöst und dann mit Shellsol AB auf 50 ml aufgefüllt. Anschliessend wurde die Lösung durch einen Papier-Faltenfilter filtriert.
- 1 bis 3 ml des Filtrats wurden mit Detergens oder Trägeröl auf 10 ml aufgefüllt (entsprechend einer Konzentration der jeweiligen Verbindung von 0,01 bis 0,08 %) und in 1mm-Küvetten gegen die entsprechende nicht-additivierte Referenz gemessen.
- Die Proben wurden in 10-ml-Ampullen gefüllt, luftdicht verschlossen und bei 50°C im Wasserbad gelagert.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Bei allen Versuchen wurden auf die Anfangsextinktion normiert.

Tabelle 2: Vergleich der Lagerbeständigkeit bei 50°C gegenüber dem Detergens

Verbindung	Lagerzeit (h)	Wellenlänge (nm)	Extinktion (normiert)
Vergleich	0	768	1,00
	114		0,33
	161		0,20
	283		0,05
1	425		1,00
2	451	752	0,96
3	475	681	0,98
4	500	758	0,86
5	500	756	1,00
6	500	756	0,98
7	500	756	1,00
9	500	670	1,00

Tabelle 3: Vergleich der Lagerbeständigkeit bei 50°C gegenüber dem Trägeröl

Verbindung	Lagerzeit (h)	Wellenlänge (nm)	Extinktion (normiert)
4	500	758	0,80
5	500	756	1,00
6	500	756	0,88
7	500	756	0,85
9	500	670	0,90

5 Die Vergleichsverbindung zeigte bei Anwesenheit von Trägeröl einen deutlich schnelleren Abfall der normierten Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit als im Falle der Anwesenheit von Detergens. Die Werte wurden daher nicht wiedergegeben.

10 B) Die Lagerbeständigkeit der Verbindungen 10 bis 12 gegenüber Detergens und dem Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrat aus Tabelle 1 wurde untersucht. Hierzu stellte man Lösungen mit einem Gehalt von 1 Gew.-% der Verbindungen 10 bis 12 im Detergens bzw. dem Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrat her und bestimmte die normierte Extinktion in Abhängigkeit von der Lagerzeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 40°C. Die Normierung erfolgte auf den Extinktionswert bei Start der Lagerung (d.h. unmittelbar nach Herstellung der entsprechenden Lösung). Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt.

Verbindung 10:

20 Detergens bei Raumtemperatur: nach Lagerzeiten von 7 und 14 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

Detergens bei 40°C: nach Lagerzeiten von 7 und 14 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

25

Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrat bei Raumtemperatur: nach Lagerzeiten von 7 und 14 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

30 Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrat bei 40°C: nach Lagerzeiten von 7 und 14 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

Verbindung 11:

Detergens bei Raumtemperatur: nach Lagerzeiten von 4, 12, 28 und 42 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

5

Detergens bei 40°C: nach Lagerzeiten von 4, 12, 28 und 42 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrat bei Raumtemperatur: nach Lagerzeiten von 21 und 28 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrat bei 40°C: nach Lagerzeiten von 21 und 28 Tagen konnte keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden.

15

Verbindung 12:

Detergens bei Raumtemperatur: nach Lagerzeiten von 4, 12, 28 und 42 Tagen konnte im Wesentlichen keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigt nachfolgende Tabelle:

20

Lagerzeit (Tage)	Extinktion (normiert)
0	1,00
4	1,00
12	0,99
28	0,97
42	0,99

Detergens bei 40°C: nach Lagerzeiten von 4, 12, 28 und 42 Tagen konnte im Wesentlichen keine Veränderung der normierten Extinktion festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigt nachfolgende Tabelle:

25

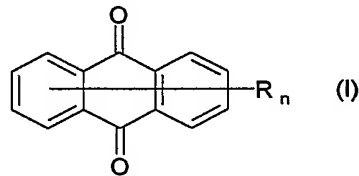
Lagerzeit (Tage)	Extinktion (normiert)
0	1,00
4	1,00
12	0,99
28	0,98
42	0,98

Patentansprüche

1. Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend mindestens ein Anthrachinonderivat als Markierungsstoff.

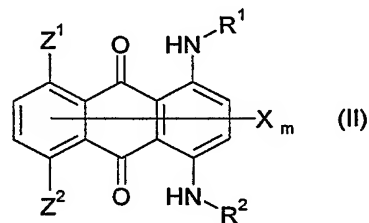
5

2. Konzentrate nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Anthrachinonderivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel I



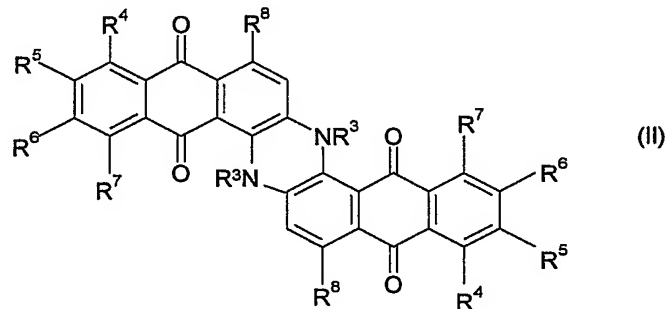
10

der Formel II



und der Formel III

15



worin bedeuten

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, OR, NHR oder NR_2 ,

20

R^1, R^2 unabhängig voneinander R oder COR,

	X	Wasserstoff, Cyano, Nitro, Hydroxy, OR, Amino, NHR, R oder $\text{CH}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$
5	n, m	0, 1, 2, 3 oder 4, wobei jeweils für n bzw. m größer als 1 die Reste R bzw. X gleich oder voneinander verschieden sind,
	$\text{R}^9, \text{R}^{10}$	unabhängig voneinander Cyano, COOH oder COOR,
10	R^3	Wasserstoff, R oder NHR,
	R^4 bis R^8	unabhängig voneinander Wasserstoff, R oder NHR
	und	
15	R	$\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einer oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, gesättigter heterocyclischer fünf- oder sechsgliedriger Rest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl-
20		gruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoff-
25		atome in Etherfunktion unterbrochen ist, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylamino oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Dialkylamino substituiert ist, Heteroaryl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in
30		Etherfunktion unterbrochen ist, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylamino oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Dialkylamino substituiert ist, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, das im Arylrest gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4
35		Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylamino oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Dialkylamino substituiert ist, oder Heteroaryl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Heteroarylrest, wobei letzterer gegebenenfalls mit einem oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion
40		unterbrochen ist, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylamino oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Dialkylamino substituiert ist.

3. Konzentrate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I und Formel II bedeuten

5	Z^1, Z^2	unabhängig voneinander Wasserstoff oder NHR,
	R^1, R^2	unabhängig voneinander R,
10	X	Wasserstoff, Cyano oder $CH(R^9)(R^{10})$,
	n, m	0, 1, 2, 3 oder 4, wobei für n bzw. m größer als 1 die Reste R bzw. X gleich oder voneinander verschieden sind,
15	R^9, R^{10}	unabhängig voneinander Cyano oder COOR,
	R^3	Wasserstoff, R oder NHR,
	R^4 bis R^7	Wasserstoff oder NHR,
20	R^8	NHR
	und	
25	R	C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Cyclohexyl, das gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkylgruppen, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, gesättigter heterocyclischer fünf- oder sechsgliedriger Rest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkylgruppen, die
30		gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, substituiert ist, C_6 - C_{10} -Aryl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, Heteroaryl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{15} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{15} -Alkoxy, C_1 - C_{15} -Alkylamino oder C_1 - C_{15} -Dialkylamino substituiert ist, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, das im Phenylrest gegebenenfalls mit einem oder mehre-
35		

ren C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₁₅-Alkoxy, C₁-C₁₅-Alkylamino oder C₁-C₁₅-Dialkylamino substituiert ist, oder Heteroaryl-C₁-C₄-alkyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen im Heteroarylrest, wobei letzterer gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₅-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₁₅-Alkoxy, C₁-C₁₅-Alkylamino oder C₁-C₁₅-Dialkylamino substituiert ist.

- 5
- 10 4. Verwendung der Konzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Additivierung von Mineralölen.
5. Mineralöle, enthaltend Konzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L1/00 C10L1/18 C10L1/22 C10M171/00 C09B1/26 C09B5/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10L C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 001 003 A (MORTON INTERNATIONAL, INC) 17 May 2000 (2000-05-17) cited in the application paragraphs '0012!', '0017!' - '0020!', '0025!; example 2 -----	1-5
X	EP 1 323 811 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 2 July 2003 (2003-07-02) cited in the application paragraph '0012!; claims -----	1-5
X	EP 0 095 975 A (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA SPA; PIGMENTI ITALIA S.P.A) 7 December 1983 (1983-12-07) claims; examples -----	1-5
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold; margin-top: 10px;">9 June 2005</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold; margin-top: 10px;">28/06/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold; margin-top: 10px;">Ginoux, C</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014587

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 164 449 A (BUXBAUM EDWIN C) 5 January 1965 (1965-01-05) column 2, line 37 - line 52; claims 1,9-11; examples I,IV,V -----	1-5
X	FR 2 694 564 A (SEPIA CHIM SA) 11 February 1994 (1994-02-11) page 6, line 21 - line 31; claims 1,4,7-13 -----	1-5
X	US 3 597 254 A (FRITZ GRASER ET AL) 3 August 1971 (1971-08-03) column 1, line 24 - line 44; claims; examples -----	1-5
X	US 4 303 407 A (MARANGELLI ET AL) 1 December 1981 (1981-12-01) column 3, line 52 - column 4, line 7; claims -----	1-5
X	EP 0 201 368 A (PIGMENTI ITALIA SPA; BASF ITALIA SPA) 12 November 1986 (1986-11-12) examples 1,5,6 -----	1-5
X	US 3 476 500 A (ALVIN C. LITKE) 4 November 1969 (1969-11-04) claims; example 4 -----	1-5
X	DE 22 38 174 A (BASF AG) 21 February 1974 (1974-02-21) example 13 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014587

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1001003	A	17-05-2000	US	6274381 B1	14-08-2001
			CA	2281213 A1	09-05-2000
			CN	1259667 A ,C	12-07-2000
			EP	1001003 A1	17-05-2000
EP 1323811	A	02-07-2003	BR	0205200 A	20-07-2004
			EP	1323811 A2	02-07-2003
			JP	2003213278 A	30-07-2003
			US	2003126694 A1	10-07-2003
EP 0095975	A	07-12-1983	IT	1152195 B	31-12-1986
			CA	1200657 A1	18-02-1986
			DE	3360971 D1	14-11-1985
			EP	0095975 A1	07-12-1983
			JP	58215462 A	14-12-1983
US 3164449	A	05-01-1965	NONE		
FR 2694564	A	11-02-1994	FR	2694564 A1	11-02-1994
US 3597254	A	03-08-1971	DE	1644482 A1	15-07-1971
			AT	278199 B	26-01-1970
			BE	721747 A	02-04-1969
			CH	506584 A	30-04-1971
			FR	1584880 A	02-01-1970
			GB	1233793 A	26-05-1971
			NL	132836 C	
			NL	6814099 A	09-04-1969
US 4303407	A	01-12-1981	IT	1115249 B	03-02-1986
			BE	883467 A1	24-11-1980
			CA	1161639 A1	07-02-1984
			CH	650269 A5	15-07-1985
			DE	3019136 A1	04-12-1980
			FR	2457310 A1	19-12-1980
			GB	2053260 A ,B	04-02-1981
			JP	55155058 A	03-12-1980
			NL	8002885 A	25-11-1980
EP 0201368	A	12-11-1986	IT	1200452 B	18-01-1989
			DE	3664476 D1	24-08-1989
			EP	0201368 A1	12-11-1986
US 3476500	A	04-11-1969	DE	1619319 A1	23-10-1969
			FR	1489962 A	28-07-1967
			GB	1126704 A	11-09-1968
			NL	6611126 A	10-02-1967
DE 2238174	A	21-02-1974	DE	2238174 A1	21-02-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014587

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10L1/00 C10L1/18 C10L1/22 C10M171/00 C09B1/26
C09B5/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 001 003 A (MORTON INTERNATIONAL, INC) 17. Mai 2000 (2000-05-17) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0012!', '0017!' – '0020!', '0025!; Beispiel 2 -----	1-5
X	EP 1 323 811 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 2. Juli 2003 (2003-07-02) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0012!; Ansprüche -----	1-5
X	EP 0 095 975 A (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA SPA; PIGMENTI ITALIA S.P.A) 7. Dezember 1983 (1983-12-07) Ansprüche; Beispiele ----- -/-	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 164 449 A (BUXBAUM EDWIN C) 5. Januar 1965 (1965-01-05) Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 52; Ansprüche 1,9-11; Beispiele I,IV,V -----	1-5
X	FR 2 694 564 A (SEPIA CHIM SA) 11. Februar 1994 (1994-02-11) Seite 6, Zeile 21 - Zeile 31; Ansprüche 1,4,7-13 -----	1-5
X	US 3 597 254 A (FRITZ GRASER ET AL) 3. August 1971 (1971-08-03) Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 44; Ansprüche; Beispiele -----	1-5
X	US 4 303 407 A (MARANGELLI ET AL) 1. Dezember 1981 (1981-12-01) Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 7; Ansprüche -----	1-5
X	EP 0 201 368 A (PIGMENTI ITALIA SPA; BASF ITALIA SPA) 12. November 1986 (1986-11-12) Beispiele 1,5,6 -----	1-5
X	US 3 476 500 A (ALVIN C. LITKE) 4. November 1969 (1969-11-04) Ansprüche; Beispiel 4 -----	1-5
X	DE 22 38 174 A (BASF AG) 21. Februar 1974 (1974-02-21) Beispiel 13 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014587

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1001003	A	17-05-2000	US	6274381 B1	14-08-2001
			CA	2281213 A1	09-05-2000
			CN	1259667 A ,C	12-07-2000
			EP	1001003 A1	17-05-2000
EP 1323811	A	02-07-2003	BR	0205200 A	20-07-2004
			EP	1323811 A2	02-07-2003
			JP	2003213278 A	30-07-2003
			US	2003126694 A1	10-07-2003
EP 0095975	A	07-12-1983	IT	1152195 B	31-12-1986
			CA	1200657 A1	18-02-1986
			DE	3360971 D1	14-11-1985
			EP	0095975 A1	07-12-1983
			JP	58215462 A	14-12-1983
US 3164449	A	05-01-1965	KEINE		
FR 2694564	A	11-02-1994	FR	2694564 A1	11-02-1994
US 3597254	A	03-08-1971	DE	1644482 A1	15-07-1971
			AT	278199 B	26-01-1970
			BE	721747 A	02-04-1969
			CH	506584 A	30-04-1971
			FR	1584880 A	02-01-1970
			GB	1233793 A	26-05-1971
			NL	132836 C	
			NL	6814099 A	09-04-1969
US 4303407	A	01-12-1981	IT	1115249 B	03-02-1986
			BE	883467 A1	24-11-1980
			CA	1161639 A1	07-02-1984
			CH	650269 A5	15-07-1985
			DE	3019136 A1	04-12-1980
			FR	2457310 A1	19-12-1980
			GB	2053260 A ,B	04-02-1981
			JP	55155058 A	03-12-1980
			NL	8002885 A	25-11-1980
EP 0201368	A	12-11-1986	IT	1200452 B	18-01-1989
			DE	3664476 D1	24-08-1989
			EP	0201368 A1	12-11-1986
US 3476500	A	04-11-1969	DE	1619319 A1	23-10-1969
			FR	1489962 A	28-07-1967
			GB	1126704 A	11-09-1968
			NL	6611126 A	10-02-1967
DE 2238174	A	21-02-1974	DE	2238174 A1	21-02-1974